

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08013068  
PUBLICATION DATE : 16-01-96

APPLICATION DATE : 01-07-94  
APPLICATION NUMBER : 06150951

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : FUJIMOTO KATSUYUKI;

INT.CL. : C22C 19/03 B22D 11/06 // B21C 1/00 C22K 1:00

TITLE : TI-NI BASED FINE METALLIC WIRE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a Ti-Ni based fine metallic wire having superelasticity and shape memory characteristics and excellent in wiredrawability by producing a fine metallic wire which has a Ti-Ni alloy composition and in which wire diameter and wire diameter variance in a solidified state are respectively specified.

CONSTITUTION: A coolant (polydimethylsiloxane, etc.) is supplied into a rotating drum, and a coolant layer is formed on the inner wall of the drum by means of centrifugal force. A molten alloy with Ti-Ni alloy composition is sprayed via a spinning nozzle into the coolant layer and rapidly solidified, by which the fine metallic wire in which wire diameter and wire diameter variance in a solidified state are regulated to about 50 to 120 $\mu$ m and  $\leq 4\%$ , respectively, can be produced. By subjecting this fine metallic wire to wiredrawing and then to heat treatment at about 300-700°C for about 5-30min, the Ni-Ti based fine metallic wire having superelasticity and shape memory characteristic and excellent in the wiredrawability can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-13068

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| C 2 2 C 19/03             |       | A         |     |        |
| B 2 2 D 11/06             | 3 6 0 | D         |     |        |
|                           |       | E         |     |        |
| // B 2 1 C 1/00           |       | L 9347-4E |     |        |
| C 2 2 K 1:00              |       |           |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-150951

(22) 出願日 平成6年(1994)7月1日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 山本 博一

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 野村 紘八

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 藤本 勝幸

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 T i - N i 系金属細線

(57) 【要約】

【目的】 超弾性特性又は形状記憶特性を示し、伸線加工性に優れた T i - N i 系金属細線を提供する。

【構成】 T i - N i 系の合金組成からなり、凝固状態での線径が  $120\mu\text{m}$  以下であり、かつ線径変動率が 4 % 以下であることを特徴とする T i - N i 系金属細線。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ti-Ni系の合金組成からなり、凝固状態で線径が120 $\mu$ m以下であり、かつ線径斑が4%以下であることを特徴とするTi-Ni系金属細線。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超弾性特性又は形状記憶特性を示し、伸線加工性に優れたTi-Ni系金属細線に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】超弾性特性あるいは形状記憶特性を示すTi-Ni系金属線材は、カテーテル用ガイドワイヤ、アクチュエータ用材料、パネ材、衣料用補強材、歯科矯正材料などの用途に広く用いられている。これらの線材の製造方法としては、通常、溶解鋳造後、熱間鍛造、熱間圧延などの熱間加工によって適当な直径に加工された後、ダイス引き等の冷間加工によって所定の寸法に加工される。しかしながら、Ti-Ni系合金は、伸線加工により急激に加工硬化し、延性や靱性の劣化が激しくなるため、細線に加工するには軟化熱処理を繰り返す必要があった。そのため、多くの工程数が必要となり、製造コストの増大につながり、得られた線材は高価なものとなるといった問題があった。さらに、Ti-Ni系合金の極細線の加工となると、熱処理は相当の回数必要になり、製造工程、製造コストの増加は避けられないといった問題もあった。

【0003】そこで、低コストに細線を作製するために、熔融金属から直接円形断面を有する金属細線を製造する方法が提案されている。その方法の一つとして、特開昭55-64948号公報で提案された回転液中紡糸法を用いる方法があげられる。この回転液中紡糸法とは、回転ドラム中に冷却液を供給し、遠心力でドラム内壁に冷却液層を形成させ、その冷却液層中に溶融した合金を紡糸ノズルから噴出させて急冷凝固させる方法のことであり、この方法を用いることにより、断面が円形の連続的な金属細線を得ることができる。そして、特開平2-175055号公報、特開平4-182044号公報には、この回転液中紡糸法によりTi-Ni系金属細線を作製する方法が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らが特開平2-175055号公報に基づいて、冷却液としてシリコンオイル類を用いた回転液中紡糸法により、Ti-Ni系金属細線の作製を試みたところ、線径128 $\mu$ mの連続性に優れた形状記憶特性を有する細線が得られたものの、この細線を用いて伸線加工を施したところ、伸線中に切断が生じ、伸線加工性が十分であるとはいえなかった。

【0005】また、特開平4-182044号公報には、冷却液として0℃の水を用いた回転液中紡糸装置に

2

より、孔径100 $\mu$ mの紡糸ノズルでTi系形状記憶合金細線を作製する方法が開示されているが、この方法によって得られたTi-Ni系金属細線は表面が黒色で、線径斑が大きく、これに伸線加工を施すと、伸線中に切断が頻繁に生じる伸線加工性に乏しい細線であった。本発明は、超弾性特性又は形状記憶特性を示し、伸線加工性に優れたTi-Ni系金属細線を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、線径と線径斑との間に密接な関係が生じるという事実、ある特定の線径と線径斑とを規定することにより、その細線が伸線加工性に優れているという事実を見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、Ti-Ni系の合金組成からなり、凝固状態で直径が120 $\mu$ m以下であり、かつ線径斑が4%以下であることを特徴とするTi-Ni系金属細線を要旨とするものである。

20 【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のTi-Ni系金属細線は、室温で超弾性特性又は形状記憶特性を示すものであり、合金組成としては、Tiが49～51原子%、残部がNiであることが好ましく、特に、超弾性特性を求める場合には、Tiが49～49.5原子%、残部がNiであることが好ましい。このとき、超弾性特性又は形状記憶特性を劣化させない程度に、30原子%以下のCuあるいは20原子%以下のPdあるいは5原子%以下のFe、Al、Zr、V、Mo、Mn、Cr、W、Co、Nb、TaあるいはPt等を1種又は2種以上添加していてもよい。

30 【0008】本発明のTi-Ni系金属細線においては、凝固状態で線径が120 $\mu$ m以下であることが必要であり、好ましくは、110 $\mu$ m以下、より好ましくは、100 $\mu$ m以下である。凝固状態で線径が120 $\mu$ m以上の場合には、溶湯の物性のために急冷凝固時に長手方向の斑が生じ、また、断面が扁平になったり、冷却斑によって内部に欠陥が存在したりするため、伸線加工時に破断が生じることになる。線径の下限については、特に限定する必要はないが、好ましくは、凝固状態で線径が50 $\mu$ m以上である。線径が50 $\mu$ m以下の場合には、ノズル孔から溶湯が出難くなるなどの製造上の困難が生じやすくなる。なお、線径については、凝固状態で金属細線の断面の最小径、最大径を測定し、その平均値を求めて線径とした。

40 【0009】本発明のTi-Ni系金属細線においては、凝固状態で線径斑は4%以下であることが必要であり、好ましくは3%以下、さらに好ましくは、2%以下である。凝固状態で線径斑が4%を越える場合には、伸線加工時に細線内部に加工硬化斑が生じ、減面率20%以下の加工において線材が切断する。線径斑については、長さ方向に100点以上の、凝固状態における

3

線径を測定し、線径の標準偏差を平均線径で割った値を100倍したものを線径斑とした。

【0010】本発明のNi-Ti系金属細線の製造に際しては、回転液中紡糸法を用いることが望まれる。この回転液中紡糸法は、回転ドラム中に冷却液を供給し、遠心力でドラムの内壁に冷却液層を形成させ、その冷却液層中に溶解した合金を紡糸ノズルから噴出させて急冷凝固させるものである。連続した金属細線を得るには、回転ドラムの周速度を溶解金属流の速度比を0.85～1.15とすること、また、紡糸ノズルより噴出される溶解金属流とドラム内壁に形成された冷却液層とのなす角度を20°～70°にすることが好ましい。

【0011】本発明に用いられるノズルとしては、溶湯との反応を避けるために、黒鉛、窒化珪素、窒化硼素などの非酸化物系の材料のノズルを用いることが好ましく、中でも、黒鉛ノズルを用いることが好ましい。ノズルの孔径は、所望の線径が作製できる範囲であれば、いかなる孔径であってもよい。また、ノズル先端と冷却液層との距離としては、1～10mm程度が好ましく、さらに1～6mmであることがより好ましく、一層好ましくは、1～4mmである。また、このノズル先端と冷却液層との間を不活性ガスで満たしてやることは、溶解金属の安定な噴出と反応性の抑制に対して効果的である。

【0012】本発明のTi-Ni系金属細線の製造に際しては、溶解金属流との反応を避けるために、冷却液としてオイルを用いることが望まれる。オイルの粘性としては、金属溶湯流に与える衝撃を少なくするために、室温付近で200cst以下であることが好ましく、さらに好ましくは40cst以下である。オイル類としては、例えば、シリコンオイル、ポリブテンオイル、エステルオイル、鉱物オイルなどがあげられるが、溶解金属流との反応を抑えるという点では、シリコンオイルを用いることが好ましい。シリコンオイルとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン、テトラメチル・テトラフェニル・トリシロキサンなどがあげられる。

【0013】本発明のTi-Ni系金属細線を伸線するには、アプローチ角が7～13度、減面率が3～15%のダイスを用いて室温付近で加工を行うことができる。本発明のTi-Ni系金属細線は、全減面率40～50%まで、焼鈍なしで伸線することが可能であり、例えば、線径が100μm程度の線材を80μm程度の線径に伸線を行う際には中間焼鈍なしでも伸線が可能である。また、50μm以下の極細線に伸線する場合にも、

4

1～2回の中間焼鈍で伸線が可能であり、通常の方法に比べれば、非常に工程数が少なく、大幅なコストの低下が期待できる。また、伸線加工を施すことにより、超弾性特性あるいは形状記憶特性は一旦失われるが、適宜熱処理を施すことにより、優れた超弾性特性あるいは形状記憶特性を得ることができる。熱処理としては、伸線後に300℃～700℃の温度で5～30分間施せばよい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。

実施例1～20、比較例1～10

表1及び表2に示した合金組成の母合金を、孔径の異なるノズルより噴出させてTi-Ni系金属細線を作製した。母合金は、純Tiと純Niとをアーク溶解炉で溶解させて作製し、この母合金を黒鉛ノズル中にてアルゴン雰囲気下で溶解した後、この溶解金属を、290～390rpmで回転している内径500mmφの円筒ドラム内に形成された、温度10℃、深さ25mmのシリコンオイル（竹本油脂社製、ポリジメチルシロキサン、粘性10cst（20℃））中に、アルゴン噴出圧5.5kg/cm<sup>2</sup>で噴出させて、円形断面を有するTi-Ni金属細線を作製した。

【0015】このとき、紡糸ノズルの先端と冷却液面との距離は3mmであり、ノズルの先端と冷却液面との間をアルゴンガスで満たした。また、紡糸ノズルより噴出された溶解金属流とその回転冷却液面とのなす角は48度であった。得られた金属細線の線径は、同一断面の最小径と最大径とを測定し、その平均値を求めて線径とした。また、線径斑の測定は、レーザー線径測定器（アンリツ社製、M550A）により、ポイント数1000、測定試料長さ8cm、糸速4cm/minの条件で行って測定した（長さ方向に10点）。さらに、真円度は、同一断面の最小径と最大径の比を百分率で求めた。すなわち、（最小径/最大径）×100（%）の値を真円度とした。また、伸線加工性については、減面率10%のダイヤモンドダイスを複数枚用いて、長さ100mの線材を減面率40%まで室温において伸線を行い、切断の発生する頻度によって評価した。この評価を、切断回数が0回のときを◎、1～2回のときを○、10回以上のときを×で示した。その結果を表1及び表2に示す。

【0016】

【表1】

|        | 合金組成<br>(原子%)                         | 線径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 線径斑<br>(%) | 真円度<br>(%) | 伸線<br>加工性 |
|--------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|-----------|
| 実施例 1  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 98                      | 1.8        | 98         | ◎         |
| 実施例 2  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 110                     | 2.0        | 98         | ◎         |
| 実施例 3  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 115                     | 2.9        | 97         | ○         |
| 実施例 4  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 120                     | 3.7        | 93         | ○         |
| 比較例 1  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 128                     | 4.6        | 85         | ×         |
| 比較例 2  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>     | 135                     | 5.7        | 80         | ×         |
| 実施例 5  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 98                      | 1.8        | 98         | ◎         |
| 実施例 6  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 110                     | 2.0        | 98         | ◎         |
| 実施例 7  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 115                     | 3.0        | 97         | ○         |
| 実施例 8  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 120                     | 3.9        | 92         | ○         |
| 比較例 3  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 127                     | 4.5        | 86         | ×         |
| 比較例 4  | Ti <sub>49.4</sub> Ni <sub>50.6</sub> | 135                     | 5.5        | 80         | ×         |
| 実施例 9  | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 98                      | 1.8        | 97         | ◎         |
| 実施例 10 | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 110                     | 2.0        | 97         | ◎         |
| 実施例 11 | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 115                     | 3.1        | 96         | ○         |
| 実施例 12 | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 120                     | 3.8        | 92         | ○         |
| 比較例 5  | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 128                     | 4.6        | 85         | ×         |
| 比較例 6  | Ti <sub>49</sub> Ni <sub>51</sub>     | 135                     | 5.6        | 79         | ×         |

【0017】

\* \* 【表2】

|        | 合金組成<br>(原子%)  | 線径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 線径斑<br>(%) | 真円度<br>(%) | 伸線<br>加工性 |
|--------|--|-------------------------|------------|------------|-----------|
| 実施例 13 | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 98                      | 1.8        | 97         | ◎         |
| 実施例 14 | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 110                     | 2.1        | 97         | ◎         |
| 実施例 15 | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 115                     | 3.0        | 96         | ○         |
| 実施例 16 | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 120                     | 3.9        | 92         | ○         |
| 比較例 7  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 127                     | 4.5        | 86         | ×         |
| 比較例 8  | Ti <sub>50</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>5</sub>                        | 135                     | 5.5        | 78         | ×         |
| 実施例 17 | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 98                      | 1.8        | 98         | ◎         |
| 実施例 18 | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 110                     | 2.0        | 97         | ◎         |
| 実施例 19 | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 115                     | 3.0        | 96         | ○         |
| 実施例 20 | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 120                     | 3.8        | 91         | ○         |
| 比較例 9  | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 127                     | 4.5        | 84         | ×         |
| 比較例 10 | Ti <sub>49.8</sub> Ni <sub>49.8</sub> Cu <sub>10</sub> Cr <sub>0.4</sub> | 135                     | 5.5        | 78         | ×         |

【0018】表1及び表2より明らかなように、実施例 50 1～20は減面率40%までほとんど切断せずに冷間伸

(5)

特開平8-13068

7

線が可能であった。一方、比較例1～10は、線径及び線径斑が本発明の範囲を越えていたために、非常に頻繁に切断が発生し、伸線することができなかった。

【0019】

8

【発明の効果】本発明のTi-Ni系金属細線は、超弾性特性又は形状記憶特性を示し、伸線加工性にも優れているので、アクチュエータや衣料用補強材料など、工業上さまざまな用途に広く適用することができる。